МОБИЛИЗАЦИЯ, РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РАССЕЯНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ (МЕСТОРОЖДЕНИЕ ХОДЖИ-ОБИ-ГАРМ, ТАДЖИКИСТАН)

Харитонов Н.А.^{1,2}, Челноков Г.А.², Брагин И.В.², Демонова А.Ю.¹, Корзун А.В.¹, Фунникова В.В.¹,

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: tchenat@mail.ru,

E-mail: danna1985@yandex.ru, E-mail: a_korzun@mail.ru, E-mail: funikova@mail.ru

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия, E-mail: geowater@mail.ru,

E-mail: bragin_ivan@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе приводятся данные по распределению и фракционированию рассеяных (Sc, Ga, Rb, Cd, Th, U) и группы редкоземельных элементов (вместе с иттрием) в термальных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм (Памиро-Алайская горная система). Проведены оценки интенсивности водной миграции этих элементов, оценен уровень концентрирования и рассчитаны формы их миграции.

1. ВВЕДЕНИЕ

Азотные термальные воды привлекают пристальное внимание исследователей со всего мира в течение уже более века, не ослабевает оно и сейчас. Одной из наиболее актуальных проблем для исследования остаются изучение микрокомпонентного состава данных вод. На территории Памиро-Алайской горной системы сосредоточено огромное количество термальных источников (более 125), на базе многих (Ходжи-Оби-Гарм, Гармчашма, Шамбары и др.) созданы санатории.

Ходжа-Оби-Гарм – является одним из наиболее крупных и широкоизвестных бальнеоклиматических курортов Таджикистана. По химическому составу термальные воды данного месторождения относятся к маломинерализованным (до 450 мг/л) хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатным натриево-кремнистым водам [5]. Исследование этих вод начато в середине XX века [2, 3], однако микрокомпонентный состав вод до сих пор изучен плохо. Основной целью данной работы является детальное исследование распределения в термальных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм рассеянных и редкоземельных элементов, а также выявления источников их поступления, механизмов и факторов мобилизации и фракционирования.

2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В геологическом строении исследуемого района принимают участие, главным образом, интрузивные породы, представленные гранитами, гранодиоритами, гранит-порфирами среднего и нижнего карбона. Интрузии перекрыты чехлом четвертичных аллювиально-пролювиальных отложений. Водовмещающие породы представлены щелочнополевошпатовыми гранитами, плагиогранитами и гранодиоритами.

Гидрогеологические условия месторождения чрезвычайно сложные, по условиям залегания и циркуляции термальные воды являются трещинно-жильными водами тесно связанными с зоной дробления гранитов.

Основными пороодообразующими минералами являются кварц, калиевый полевой шпат и плагиоклазы. Среди акцессорных минералов часто встречаются циркон, апатит, карбонаты редкоземельных элементов.

В скважинах, осуществляющих отбор минеральных вод месторождения, были обнаружены друзы новообразованных минеральных фаз. Детальное исследование позволило диагностировать кварц и две генерации карбоната.

Лабораторные анализы выполнялись с использованием широко круга аналитических методов: были проведены как рутинные (петрографическое и минералогическое описание) так и более высокоточные (РФА, ИСП-АЭС, ИСП-МС, сканирующая и микрозондовая спектроскопия) исследования. Содержания рассеянных и редкоземельных элементов анализировались с использованием плазменно-оптической эмиссионной спектроскопии (ICP-AES, Plasmaquant-110) и индуктивной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS, Agilent 7500с) в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Точность определения РЗЭ составляла не менее 5% RSD.

Для количественной оценки интенсивности водной миграции химических элементов был использован коэффициент водной миграции ($K_{\text{вм}}$), который определялся по формуле [5]:

$$K_{\text{вм}} = \frac{100}{M \cdot n_x}$$

где, m_x – содержание элемента в воде, M – минерализация воды, n_x – содержание элемента в водовмещающей породе.

Уровень накопления (концентрирования) элементов в воде был оценен с использованием коэффициента распределения (K_p).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

К группе редких элементов которая включает рассеянные, редкоземельные и благородные элементы, как правило, относятся относительно малораспространенные элементы, с кларками преимущественно $<0.01\%$ по массе.

В группе редких элементов изучены Sc, Ga, Rb, Cd, Th, U, редкоземельные элементы (14 элементов от La до Lu) и Y. Концентрации этих элементов приведены в таблице.

По среднему содержанию в термальных водах редкие элементы образуют последовательность: $Rb \gg Ga \gg P3Э_{общ.} > U > Sc > Cd > Th$. В водовмещающих породах последовательность иная: $P3Э_{общ.} > Rb > Th > Y > Sc > Ga > U \gg Cd$ (рис. 1). Новообразованная фаза обогащена Sc, $P3Э_{общ.}$, Rb и U. Все остальные элементы находятся в значительно меньших концентрациях.

Рис. 1. Содержание исследуемых компонентов в породах месторождения Ходжи-Оби-Гарм.

Повышенное содержание Rb характерно практически для всех гидротерм в мире. Генезис его дискуссионен: большинство исследователей считают, что Rb поступает в воду в результате выщелачивания водовмещающих пород обогащенных этим элементом [4, 8]. Однако, точка зрения высказанная Г.И. Арсановой [1] также представляется весьма логичной. В скальных породах месторождения Rb в основном входит в состав слюд (рубидивый лепидолит, флогопит) и калиевых полевых шпатов являющихся основным породообразующим минералом (до 95 %). Во вторичной фазе Rb концентрируется незначительно и его содержания не превышают 2,1 г/т. Рассчитанный $K_{вм}$ для

элемента составляет $3,5 \div 4,8 \cdot 10^3$, т.е. в данных условиях Rb является сильным мигрантом и способен активно выщелачиваться из водовмещающей толщи. В то же время степень накопления Rb в водах низкая, так как K_p имеет показатель 0,001.

Содержание Ga в водах находится в диапазоне значений $6,2 \div 7,2$ мкг/л. В водовмещающих толщах концентрация элемента в целом соответствует его кларковому значению и составляет 15-21 г/т. Основными минералами-концентраторами Ga являются основные породо-образующие минералы (слюды и полевые шпаты). Во вторичной фазе количество Ga низкое (0,07 г/т). $K_{вм}$ галлия (0,12) показывает что в данных условиях является очень слабым мигрантом и очень плохо накапливается в азотных термальных водах месторождения (K_p около $4 \cdot 10^{-3}$).

Общее количество $P3Э$ в водах невелико и составляет всего 0,36-0,41 ppb, что в целом характерно для термальных вод с щелочностью в районе $8,98 \div 9,18$ [8]. Наблюдается весьма значительное обогащение легкими $P3Э$ (до 84%), в целом последовательность в ряду легкие $P3Э$ (Lu – Sm), средние (Eu – Dy), тяжелые (Ho – Lu) и Y выглядит как $LP3Э \gg Y > CP3Э > TP3Э$.

Скальные породы содержат высокие концентрации $P3Э$ 100 ÷ 780 г/т, в то время как новообразованная фаза обеднена ими (до 4 г/т). Для пород характерно превалирование $LP3Э$ (88 ÷ 93%) над $CP3Э$ (5 ÷ 10%) и $TP3Э$ (1 ÷ 2%). Интрузивные породы обогащены иттрием (до 29 г/т), а карбонатная фаза концентрирует малое количество Y.

Микрозондовый анализ позволил выявить большое разнообразие вторичных минеральных фаз, концентрирующих $P3Э$ и иттрий: фторкарбонаты (La – до 11%, Ce – до 25%, Pr – до 3% и Nd – до 9%), (Yt, Ce, Nd) – монациты (Yt – до 29,7 мас.%, Ce до 1,6 мас.% и Nd до 1,02 мас.%), силикатные фазы (Ce до 1,9 мас.% и Nd до 0,72 мас.%), цирконы (Yt – до 4,8 мас.%).

Нормализованные по отношению к хондриту тренды распределения $P3Э$ и Y достаточно полные и проявляют незначительное понижение по направлению от $LP3Э$ в сторону $TP3Э$ (рис. 2). На спектрах низкоминерализованных азотных вод отчетливо проявляется отрицательная аномалия Eu. Подобная аномалия характерна для вторичной карбонатной фазы и образцов скальных пород (G2, G4). В образцах G1 и G3 фиксируется отчетливая положитель-

ная аномалия по европию. Природа этой аномалии не ясна – возможно, она проявляется при обеднении образцов соседними от Eu элемен-

тами: Sm и Gd (табл. 1), а не при наличии в породе Eu-концентрирующего минерала, как мы считали ранее [7].

Рис. 2. Нормализованные по отношению к хондриту тренды распределения РЗЭ и иттрия в водовмещающих породах, вторичной фазе и термальных водах месторождения Ходжи-Оби-Гарм. 1 – K1, 2- G1; 3- G2; 4 - G3; 5- G4; 7 и 8 – азотные термальные воды из скв. 7 и 16, соответственно. Номера проб соответствуют пробам в таблице.

Таблица. Содержание редких элементов в водовмещающих породах, вторичной фазе и термальных водах курорта Ходжи-Оби-Гарм

Компонент	Вторичная фаза	Водовмещающая толща				Термальные воды	
	K-1	G1	G2	G3	G4	скв.7	скв.16
	г/т					мкг/л	
Sc	4,216	16,93	12,97	20,20	18,03	0,0891	0,0732
Ga	0,069	21,13	15,14	18,57	19,86	7,2142	6,1792
Rb	2,099	158,80	137,00	141,00	116,30	122,60	113,79
Cd	0,026	0,27	0,14	0,15	0,11	0,0470	0,0324
Th	0,136	69,60	92,49	61,83	10,60	0,0150	0,0176
U	1,150	12,02	20,57	9,09	2,31	0,1270	0,0641
La	1,405	196,10	25,37	139,20	60,87	0,0854	0,0900
Ce	1,864	363,50	42,53	253,00	90,05	0,1375	0,1565
Pr	0,187	37,77	4,30	26,25	10,08	0,0161	0,0207
Nd	0,854	130,80	16,78	87,71	40,79	0,0631	0,0793
Sm	0,119	18,96	2,37	11,96	7,73	0,0136	0,0150
Eu	0,019	1,11	1,25	0,98	4,41	0,0030	0,0035
Gd	0,111	14,64	2,65	10,03	7,28	0,0141	0,0165
Tb	0,011	1,49	0,31	1,27	0,88	0,0019	0,0023
Dy	0,017	7,62	1,88	6,27	4,32	0,0094	0,0118
Ho	0,005	1,24	0,29	1,08	0,68	0,0021	0,0023
Y	0,526	29,19	7,98	28,12	19,53	0,0552	0,0641
Er	0,061	3,47	1,11	3,31	1,86	0,0058	0,0059
Tm	0,009	0,43	0,15	0,42	0,24	0,0007	0,0008
Yb	0,053	3,18	1,04	3,42	1,46	0,0043	0,0049
Lu	0,009	0,42	0,15	0,42	0,22	0,0006	0,0008

K-1 – новообразованный карбонат, G1 – щелочнополевошпатовые гранит; G2 - плагиогранит; олевошпатовые гранит; G4 - гранодиорит.

При нормировке на водовмещающие толщи (рис. 3) форма спектров меняется – они становятся более пологими, в то же время знак аномалии по европию сохраняется. С нашей точки зрения, профили распределения РЗЭ и Y по отношению к образцам G2 и G4 свидетельствуют о преимущественном поступлении элементов из водовмещающих толщ, сложенных этими породами.

Расчет K_{BM} для этой группы элементов показывает, что практически все элементы за исключением четырех (Ce, La, Nd, Y) являются очень слабыми мигрантами с $K_{\text{BM}} < 0.1$. Средняя интенсивность водной миграции характерна для La, Nd и Y. K_{BM} церия лежит в диапазоне значений $1.4 \div 8.7$ и свидетельствует о сильной водной миграции элемента. Коэффициент рас-

пределения для всех элементов очень низкий $1-7 \cdot 10^{-6}$, максимальный K_p фиксируется у Ho и Y.

Содержания U в водах месторождения низкие и варьируют в области $0,06 \div 0,13$ мкг/л. Основным минералом содержащим диагностируемое количество элемента является циркон (до 6,7 мас.%). Установлено, что при высокой щелочности исследуемых термальных вод уран мигрирует, главным образом, в виде гидроксид-уранилов и карбонат-уранилов. Новообразованная вторичная фаза содержит U в незначительных количествах (до 1,2 г/т). Коэффициент водной миграции урана ($\approx 0,7$) показывает, что элемент является средним водным мигрантом в данной геохимической обстановке. Коэффициент распределения U низкий (около $1 \cdot 10^{-5}$), однако он выше чем у РЗЭ, Th и Sc.

Рис. 3. Нормализованные по отношению к водовмещающим породам тренды распределения РЗЭ и иттрия в термальных водах месторождения. Индексы пород соответствуют индексам в таблице 1.

Концентрации Th в водах варьируют слабо и в среднем составляют 0,016 ppb. Столь низкие значения Th в воде, несмотря на высокие концентрации элемента (до 92 г/т) в водовмещающих породах, обусловлены физико-химическими свойствами элемента. Как известно, Th является одним из наименее подвижных в процессе выщелачивания элементом [6], для примера растворимость в воде U^{6+} в воде на три порядка выше чем Th^{4+} . Основным минералом концентратором тория является тория (до 47 мас.% Th), значительные количества элемента также диагностированы в цирконах (до 7 мас.%) и монацитах (до 1,6 мас.%). K_{BM} для тория почти в два раза ниже чем для урана.

Содержание Th в водах достаточно хорошо коррелируется с ТРЗЭ, возможно водная миграция элементов происходит совместно.

Среднее содержание скандия в скальных породах месторождения более чем в три раза превышает кларк элемента в земной коре и составляет 17 г/т. Основной минеральной формой концентрирующей элемент является циркон (Sc до 0,6 мас.%). Концентрации Sc в карбонатах значительно ниже и не превышают 4,5 г/т. В водах уровень элемента очень низкий и составляет $0,07 \div 0,09$ мкг/л, что характерно для столь щелочных вод. K_{BM} скандия низкий ($0,3 \div 0,5$), соответственно интенсивность водной миграции

элемента очень слабая. Коэффициент распределения низкий, менее $1 \cdot 10^{-5}$.

Уровень концентрации кадмия в скальных породах месторождения примерно равен кларку элемента в земной коре. Содержания Cd в карбонатной фазе на порядок ниже (около 0,03 мкг/л), а в термальных водах еще на три порядка ниже ($C_{\text{ср}} \approx 0,03$ мкг/л). Кадмий имеет очень слабую интенсивность водной миграции, $K_{\text{вм}}$ находится в интервале значений $0,001 \div 0,003$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показывают, что редкие элементы в скальных породах месторождения образуют в соответствии с их содержанием следующую последовательность: $\text{PЗЭ}_{\text{общ.}} > \text{Rb} > \text{Th} > \text{Y} > \text{Sc} > \text{Ga} > \text{U} > \text{Cd}$, в то время как образовавшаяся в скважинах вторичная фаза Sc, $\text{PЗЭ}_{\text{общ.}}$, Rb и U. Термальные воды месторождения в значительной мере обогащены Rb, который имеет наибольший среди редких элементов коэффициент водной миграции. Далее следуют Ga и $\text{PЗЭ}_{\text{общ.}}$, остальные элементы присутствуют в следовых количествах. Несмотря на значительное обогащение водовмещающих толщ PЗЭ и Y, концентрации этих элементов в воде низкие и регулируются pH раствора. Для всех изученных образцов характерно значительное превалирование легких PЗЭ над средними и тяжелыми PЗЭ.

MOBILIZATION, PREVALENCE AND FRACTIONATION OF TRACE AND RARE-EARTH ELEMENTS IN THERMAL WATERS (KHODZHI-OBIGARM SPA, TAJIKISTAN)

Kharitonova N.A.^{1,2}, Chelnokov G.A.¹, Bragin I.V.¹, Demonova A.J.², Korzun, A.V.², Funnikova V.V.²

¹ Far East Geological Institute of the far East branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia, E-mail: tchenat@mail.ru

² Lomonosov Moscow state University, Moscow, Russia, E-mail: tchenat@mail.ru

ABSTRACT. The data on the distribution and fractionation of trace (Sc, Ga, Rb, Cd, Th, U) and rare-earth elements (together with yttrium) in the thermal waters of the Khoji-Obi-Garm spa (Pamir-Alai mountain system) are presented. The estimation of their ability to be leached from host rocks and accumulated in water phase and secondary minerals was carried out as well. Also, the distribution coefficient for these elements was calculated.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-05-00445.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсанова Г.И. Происхождение термальных вод вулканических областей // Вулканология и сейсмология. 2014. – №6. – С. 44-58.
2. Баратов Р.Б. Геология и петрография района термальных источников Ходжа-Оби-Гарм. Отчет Ходжа-Оби-Гармской геологической партии по работам 1946 г. Душанбе, 1946.
3. Барабанов Л.Н., Дислер В.Н. Азотные термы СССР. – М., Геоминвод, 1968. – 120 с.
4. Демонова А.Ю., Харитонов Н.А., Корзун А.В., Сардорев А.И., Челноков Г.А. Химический состав азотных термальных вод бальнеоклиматического курорта Ходжа-Оби-Гарм (Таджикистан) // Вестн. Моск.ун-та. Сер.4. Геология. 2017. – № 5. – С. 77- 84.
5. Перельман, А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А.И. Перельман. – М.:Недра, 1972.
6. Савенко, В.С. О соотношении биогенной и терригенной взвеси в океане / В.С. Савенко // Доклады Акад. наук. – 1999. – № 7. – С. 985-997.
7. Харитонов Н.А. Углекислые минеральные воды северо-востока Азии (происхождение и эволюция). Автореферат дис. ...доктора геолого-минералогических наук / Нац. Исслед. Том. Политехн. Ун-т. – Томск, 2013.
8. Чудаев О.В., Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А., Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Нуждаев И.А. Геохимические особенности распределения основных и редкоземельных элементов в Паратунской и Большебанной гидротермальных системах Камчатки // Тихоокеанская геология. – 2016, Т.35. – № 6. – С. 102-119.